

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020555

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C07C 53/08
B01J 31/30
C07C 51/12
C07C 51/47
C07C 51/54
C07C 51/56
C07C 51/573
C07C 53/12
// C07B 61/00

(21)Application number : 06-154401

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 06.07.1994

(72)Inventor : KOMORITANI MASAHIRO
MORIMOTO YOSHIKI**(54) PRODUCTION OF ACETIC ACID AND/OR ACETIC ANHYDRIDE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a new process for manufacturing high purity acetic acid and/or acetic anhydride having reduced amount of an organic iodide and a carbonyl impurity in acetic acid and/or acetic anhydride produced by the carbonylation process in the presence of a rhodium catalyst.

CONSTITUTION: Acetic acid and/or acetic anhydride is produced by continuously reacting at least one component selected from methanol, methyl acetate and dimethyl ether with carbon monoxide in the presence of a rhodium catalyst, an iodide salt and methyl iodide. In this process, the acetaldehyde content in the reaction liquid is controlled ≤ 400 ppm through out the reaction and the obtained liquid acetic acid and/or acetic anhydride is made to contact with a strongly acidic cation exchange resin in which at least 1% of the active sites are replaced with ions of silver and/or mercury.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3306227

[Date of registration] 10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20555

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 53/08		9450-4H		
B 0 1 J 31/30	X			
C 0 7 C 51/12				
51/47				
51/54				

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-154401

(22) 出願日 平成6年(1994)7月6日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 筈谷 昌宏

兵庫県加古川市加古川町中津259番地の49

(72) 発明者 森本 好昭

兵庫県姫路市余部区上余部500

(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外3名)

(54) 【発明の名称】 酢酸および／または無水酢酸の製造法

(57) 【要約】

【目的】 ロジウム触媒作用カルボニル化方法によって形成される酢酸および／または無水酢酸中の有機ヨウ化物およびカルボニル不純物を低減させた高純度酢酸および／または高純度の無水酢酸の新規な製造法の提供。

【構成】 ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、連続的にメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分と一酸化炭素を反応させて酢酸および／または無水酢酸を製造する方法において、反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に保ち、反応を行い、得られる液体酢酸および／または液体無水酢酸を、活性部位の少なくとも1%が銀および／または水銀形に交換されている強酸性カチオン交換樹脂と接触させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、連続的にメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分と一酸化炭素を反応させて酢酸および／または無水酢酸を製造する方法において、反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に保ち、反応を行い、得られる液体酢酸および／または液体無水酢酸を、活性部位の少なくとも1%が銀および／または水銀形に交換されている強酸性カチオン交換樹脂と接触させることを特徴とする高純度酢酸および／または高純度無水酢酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ロジウム触媒の存在下でのメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することによって形成される酢酸および／または無水酢酸の新規な製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ロジウム触媒作用カルボニル化方法によって形成される酢酸および／または無水酢酸中の有機ヨウ化物およびカルボニル不純物を低減させた高純度酢酸および／または高純度の無水酢酸の新規な製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 酢酸は、酢酸エステル類、無水酢酸、酢酸ビニル、テレフタル酸の原料として大量に用いられ、高分子工業、化学工業をはじめ、多くの産業に必要な基本的な化合物である。一方、無水酢酸は酢酸セルロースの製造原料として、大量に用いられる他に医薬品、香料、染料などの化成品の原料として有用な化合物である。また、酢酸と無水酢酸は実用的な利用上、相互に関連する化学物質である。例えば、酢酸セルロース工業においては、酢酸から無水酢酸を製造し、無水酢酸とセルロースを反応させて、酢酸セルロースと酢酸とし、酢酸は再使用される。

【0003】 酢酸の工業的な製造方法は種々知られているが、水の存在下にロジウム触媒とヨウ化メチルを用いて、メタノールと一酸化炭素を連続的に反応させる方法が、現在広く採用されている工業的な酢酸製造法である（特公昭47-3334号）。このメタノールカルボニル化法による酢酸製造法において、近年、反応条件、触媒の改良方法が検討され、例えば、ヨウ化物塩等の触媒安定剤を添加して従来条件よりも低水分条件下で反応させる方法が開示されている（特開昭60-54334号、特開昭60-239434号）。それによると、反応液中の水濃度を低減することで、二酸化炭素やプロピオン酸といった副生成物が減少することが開示されている。しかし、その他の微量な不純物の中には、酢酸の生産性の増加と共に発生量が増加し、製品酢酸の品質を悪くする成分がある。これらの微量不純物の中には、ある種の用途に特に影響を及ぼすものも含まれている。例え

ば、エチレンと酢酸からビニルアセテートを製造するのに使用される触媒は、これらの不純物に対して極めて過敏なものがある（特開平4-282339号）。このようにして得られる酢酸中に含まれる不純物は、具体的には、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物とヨウ化ヘキシルなどの有機ヨウ化物であることが知られている（特開平1-211548号、特公平5-21031号）。この内、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物は過マンガン酸還元性物質試験（過マンガン酸タイム）と呼ばれる、酢酸中のごく微量な還元性不純物の存在量を調べる品質試験の分析値を悪化させることも知られている（特開平1-211548号）。

【0004】 メタノールカルボニル化による酢酸製造での、これら微量不純物除去を目的とし、数多くの検討がなされている。例えば、これら微量不純物の大部分が、反応中に発生するアセトアルデヒドに起因するものであることに注目し、プロセス中でアセトアルデヒドが濃縮されている液から蒸留や抽出、反応によりアセトアルデヒド除去を行うことで、製品酢酸中の微量不純物濃度を低下させるという方法が提案されている。この方法によれば、反応液中のアセトアルデヒド濃度を低下させることで、製品中の微量不純物濃度を低下させることができるものの、アセトアルデヒドの系外除去量には設備上限界がある。すなわち、品質上、十分満足できる製品を得るためには、反応液中のアセトアルデヒド濃度を著しく低下させておく必要があり、アセトアルデヒドを系外除去するための蒸留塔や抽出塔、反応器などの設備を大きくする必要に迫られ、膨大な設備投資が必要となる。

【0005】 また、粗酢酸をオゾンや過酢酸、過酸化水素、過マンガン酸カリウムで処理することで、製品中に含まれる不純物を分解する方法も知られている（特公昭61-2052号、特開昭61-56151号、特開平4-338357号、特公昭56-10297号）。これらの方法によれば、粗酢酸中に含まれるクロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどの不飽和アルデヒドを処理し分解することで発生するアルデヒドもまた過マンガン酸タイムを悪化させる成分に過ぎず、従って、これら過酸化処理の後に更に蒸留等の処理を必要とする。

【0006】 一方、無水酢酸製造法、酢酸と無水酢酸の併産製造法として、水の不存在下にロジウム触媒とヨウ化メチルを用いて、メタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分と一酸化炭素を連続的に反応させることで、無水酢酸を得る方法や酢酸と無水酢酸を併産する方法が最近開発され、紹介されている（特開昭62-246527号）。これら無水酢酸製造、あるいは酢酸と無水酢酸の併産製造の場合、助触媒としてリチウム化合物を添加する方法（特公平2-29060

号)の他に、4級化されたアミン化合物やホスフィン化合物のヨウ化物塩を添加する方法(特公昭57-15097号)、アルミニウムやクロミウム化合物などのルイス酸性金属化合物を添加する方法(特公昭57-10859号)などが知られている。これらの無水酢酸製造工程、あるいは酢酸と無水酢酸の併産製造工程においては、アセトアルデヒド、二酸化炭素、アセトン、クロトン酸メチル、酢酸エチル、エチリデンジアセテート、酢酸ビニル、有機ヨウ化物の他に、酢酸ビニルから誘導されるタールも副生することが知られている。

【0007】これらの無水酢酸製造工程、酢酸と無水酢酸の併産製造工程において副生する上記副生成物の内、二酸化炭素、アセトン以外の副生成物はその原因が、プロセス中でわずかに副生するアセトアルデヒドに起因するものと考察される。プロセス中からアセトアルデヒドを除去することで、アセトアルデヒドに起因する副生成物の副生量を低減させることも提案されている。しかしながら、この場合もまた、上記メタノールカルボニル化による酢酸製造の場合と同じく、アセトアルデヒドの系外除去量には設備上限界がある。すなわち、品質上、十分満足できる製品を得るためには、反応液中のアセトアルデヒド濃度を著しく低下させておく必要があり、アセトアルデヒドを系外除去するための蒸留塔や抽出塔、反応器などの設備を大きくする必要に迫られ、膨大な設備投資が必要となる。粗酢酸および/または粗無水酢酸中に含まれる、クロトン酸メチルや酢酸ビニルを除去する方法として、粗酢酸および/または粗無水酢酸をオゾン処理し蒸留するという方法も提案されている(特開平6-25071号)。この方法によれば、オゾン処理後に更に蒸留操作が必要になるという欠点がある。

【0008】さらに、粗酢酸および/または粗無水酢酸を巨大網状陰イオン交換樹脂により処理する方法(特開昭58-118529号)や、銀交換した巨大網状強酸性カチオン交換樹脂により処理する方法(特公平5-21031号、特開平1-110643号)、準多孔性カチオン交換樹脂により処理する方法(特開平4-282339号)、ポリビニルピリジン樹脂(特開平5-246935号)やチオール基含有樹脂(特開平5-125011号、EPO 535,605, A2号)で処理する方法が知られている。これらイオン交換樹脂などの樹脂による処理は、粗酢酸および/または粗無水酢酸中にごく微量含まれるヨウ素イオン、ヨウ化メチルやヨウ化ヘキシルなど有機ヨウ化物を除去するものである。これらの方法によれば、品質上、十分満足できる製品を得るために膨大な量の樹脂を必要とする。

【0009】粗酢酸および/または粗無水酢酸中に含まれる有機ヨウ化物を除去する手段として、アルカリ金属塩処理(特公昭57-55695号、特開昭55-51027号、特開昭58-116434号)や銀化合物による処理(特公平4-58454号、特開平2-129

142号)も知られている。これらの方法によれば、品質上、十分満足できる製品を得るために多量のアルカリ金属塩や銀化合物を必要とするという欠点がある。粗酢酸および/または粗無水酢酸中に含まれる有機ヨウ化物を除去する手段として、酢酸メチル、メタノール共存下に蒸留する方法、アルカリ金属塩存在下に蒸留する方法も提案されている。これらの方法は、その方法を単独で用いる場合には、品質上、十分満足できる製品を得るための手段として、必ずしも有効とは言えない。

10 【0010】以上紹介した従来技術によれば、品質上、十分満足できる程度にまでアセトアルデヒドの系外除去を行うためには巨大な設備が必要になったり、酸化処理後に蒸留が必要になるという欠点がある。また、従来技術によれば、品質上、十分満足できるまで有機ヨウ化物を除去するために必要なイオン交換樹脂など樹脂量が膨大になったり、アルカリ金属塩や銀化合物の必要量が膨大になるという欠点がある。

【0011】

20 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酢酸および/または無水酢酸を連続する一連の製造設備で製造する際に、従来技術の欠点および不利を克服することにある。具体的には、本発明の目的は、含水条件下、メタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することで得られる粗酢酸から、不純物として含まれているアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物濃度とヨウ化ヘキシルなどの有機ヨウ化物濃度を効率的に低減する方法を提供することにある。また、本発明の目的は、非水条件下、メタノール、

30 酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することで得られる粗酢酸、粗無水酢酸から、不純物として含まれているアセトアルデヒド、クロトン酸メチル、酢酸エチル、エチリデンジアセテート、酢酸ビニル、有機ヨウ化物濃度を効率的に低減し、同時にタール副生量を効率的に低減する方法を提供することにある。

【0012】

40 【課題を解決するための手段】本発明者等は、水の存在下にメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することによる酢酸製造工程でアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物とヨウ化ヘキシルなどの有機ヨウ化物などの副生成物が副生するという事実、水の不存在下にメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することによる無水酢酸製造工程、酢酸と無水酢酸の併産製造工程でアセトアルデヒド、クロトン酸メチル、酢酸エチル、エチリデンジアセテート、酢酸ビニル、有機ヨウ化物などの副生成物とタールが副生するという事実、ここに示した副生成物が反応中に発生するア

セトアルデヒドに起因するものであり、これら副生成物が反応器中で生成されている事実、反応系からのアセトアルデヒドの系外除去には限界があり、製品品質上、十分満足できる程度にまで、アセトアルデヒドを系外除去するためには、その設備にかかる設備投資額が膨大になるという事実に注目し、また、これら副生成物の処理として従来提案されている酸化処理、イオン交換樹脂など樹脂による処理のみによれば、これら設備、付帯設備にかかる設備投資額が膨大になるという事実、これら副生成物の処理として従来提案されているアルカリ金属塩や銀化合物による処理のみによれば、必要となるこれらアルカリ金属塩や銀化合物の量が膨大になり、後工程が複雑になるという事実に注目し、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、ロジウム触媒、ヨウ化物塩およびヨウ化メチルの存在下、連続的にメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分と一酸化炭素を反応させて酢酸および／または無水酢酸を製造する方法において、反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に保ち、反応を行い、得られる液体酢酸および／または液体無水酢酸を、活性部位の少なくとも1%が銀および／または水銀形に交換されている強酸性カチオン交換樹脂と接触させることを特徴とする高純度酢酸および／または高純度無水酢酸の製造法を提供するものである。

【0014】まずはじめに、一例として、本発明のメタノールのカルボニル化による酢酸製造方法について説明する。本方法で用いられるロジウム触媒の使用形態としては、反応条件下に可溶性であって、反応系中でロジウムカルボニル錯体種を形成し得るものであればどのようなものでも構わない。本方法のロジウム成分の非限定的例としては、 RhX_3 (式中、 $X=Cl, Br, I$)、 $RhX_3 \cdot 3H_2O$ (式中、 $X=Cl, Br, I$)、 $Rh_2(CO)_8$ 、 $Rh(CO)X[(C_6H_5)_3M]$ (式中、 $X=Cl, Br, I$ 、 $M=P, As, Sb$)、 $Rh(CO)_2X[(C_6H_5)_3M]$ (式中、 $X=Cl, Br, I$ 、 $M=P, As, Sb$)、 $HRh(CO)[(C_6H_5)_3P]_3$ 、 $[Rh(C_6H_5)_4Cl]_2$ 、 $K_3Rh_2X_6(SnX_3)_4$ (式中、 $X=Cl, Br, I$)および特公昭47-3334号公報記載のロジウム成分などが挙げられる。反応液中のロジウムの濃度は、200~1,000ppm、好ましくは300~600ppmである。

【0015】本方法において、特に低水分下のロジウム触媒の安定化と助触媒としてヨウ化物塩が添加される。このヨウ化物塩は反応液中で、ヨウ素イオンを発生するものであればいかなるものであってもよい。例を挙げるならば、 LiI 、 NaI 、 KI 、 RbI 、 CsI のようなアルカリ金属ヨウ化物塩、 BeI_2 、 MgI_2 、 CaI_2 等のアルカリ土類金属ヨウ化物塩、 BI_3 、 AlI_3 等のアルミニウム族金属ヨウ化物塩等がある。また、金属ヨウ化物塩以外に有機物ヨウ化物塩でもよく、例えば、4級ホスホニウムヨウ化物(トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなど

のヨウ化メチル付加物またはヨウ化水素付加物等)、4級アンモニウムヨウ化物塩(3級アミン、ピリジン類、イミダゾール類、イミド類などのヨウ化メチル付加物またはヨウ化水素付加物等)等が挙げられる。特に LiI などのアルカリ金属ヨウ化物塩が好ましい。ヨウ化物塩の使用量は、反応液中いずれもヨウ化物イオンとして0.07~2.5モル/リットルであり、好ましくは0.25~1.5モル/リットルとなる添加量がよい。

【0016】本方法においてヨウ化メチルは触媒促進剤として使用され、反応液中5~20重量%、好ましくは12~16重量%存在させる。また、本方法における反応液中の水分濃度は15重量%以下、好ましくは10重量%以下である。また、本方法の反応は連続反応であるので、原料メタノールと酢酸が反応して生成する酢酸メチルが0.1~30重量%、好ましくは0.5~5重量%存在しており、反応液中、残りの主成分は生成物でもありかつ反応溶媒でもある酢酸である。本方法におけるメタノールカルボニル化の典型的な反応温度は約150°Cから250°Cであり、約180°Cから220°Cの温度範囲が好ましい。全反応圧は、反応器中に含まれる液体成分の蒸気圧と一酸化炭素分圧、水素分圧のために、約15気圧から40気圧の範囲内に制御される。

【0017】次に本発明の、非水条件下でのメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することによる無水酢酸製造法、酢酸と無水酢酸の併産製造法について説明する。本方法で用いられるロジウム触媒の使用形態としては、上記メタノールカルボニル化による酢酸製造法で用いられ得るものであればどのようなものでもかまわない。反応液中のロジウムの濃度は、200~5,000ppm、好ましくは300~3,000ppmである。

【0018】本方法において、反応促進剤として、4級化されたアミン化合物やホスフィン化合物などのヨウ化物塩、ヨウ化リチウム、酢酸リチウムなどのリチウム化合物、アルミニウムやクロミウム化合物などのルイス酸性金属化合物が添加される。その添加量は、ロジウムに対して5~100倍モル、好ましくは5~50倍モルである。アルミニウム化合物は、ロジウムに対して10~20倍モル程度の添加で効果が大きい。促進剤の安定化のために、ホウ素化合物を添加しても良い。ホウ素化合物としては、ホウ酸、メタホウ酸などが利用でき、アルミニウムに対して1~10倍のモル濃度になるよう添加される。また、これらの反応促進剤に加えて、ロジウムの安定化剤としてヨウ素化合物を添加することもできる。これらの反応促進剤は2種以上を組み合わせることもできる。

【0019】本方法においてヨウ化メチルは触媒促進剤として使用され、反応液中10~30重量%、好ましくは12~16重量%存在させる。反応液中の酢酸メチルの濃度は5~40重量%、無水酢酸の濃度は10~40重量%、反応溶

媒でもあり生成物でもある酢酸の濃度は0~40重量%である。本方法における非水条件下でのメタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分のカルボニル化の典型的な反応温度は約150℃から250℃であり、約180℃から220℃の温度範囲が好ましい。全反応圧は、反応器中に含まれる液体成分の蒸気圧と一酸化炭素分圧、水素分圧のために、約15気圧から130気圧の範囲内に制御される。

【0020】次に、メタノール、酢酸メチル、ジメチルエーテルの内少なくとも一成分をカルボニル化することによる酢酸および/または無水酢酸製造の場合の本発明のプロセスを図1に基づいて以下に説明する。カルボニル化反応器10内において、上記のような触媒、助触媒、触媒安定剤、反応促進剤の存在下にカルボニル化反応して得られた反応粗液は、反応器10からライン11を介して引き出されフラッシュャー12に導入される。フラッシュャー12で蒸発しない触媒成分を含む触媒循環液は、フラッシュャー12の底部からライン13を介して引き出され、カルボニル化反応器10に循環される。フラッシュャー12の頂部からは、生成した酢酸および/または無水酢酸と助触媒であるヨウ化メチル、カルボニル化原料、場合により水などが、一酸化炭素、メタン、水素、二酸化炭素の様な非凝縮性ガスと共にライン15を介して引き出される。フラッシュャー12の頂部からライン15を介して引き出された成分は蒸留塔14に導入され、低沸点成分であるヨウ化メチル、カルボニル化原料、場合により水と共に、一酸化炭素、メタン、水素、二酸化炭素の様な非凝縮性ガスが、高沸点成分である酢酸および/または無水酢酸と分離される。蒸留塔14の塔頂部からライン20を介して留出する低沸点成分、すなわちヨウ化メチル、カルボニル化原料、場合により水は、そのまま、あるいは従来公知のアセトアルデヒド分離工程を経て反応器10に循環される。アセトアルデヒド分離工程としては、例えば、特開平4-266843号公報に開示されているような、カルボニル化するカルボニル化反応器10へのヨウ化メチル再循環流を、カルボニル不純物と反応して水溶性窒素含有誘導体を形成するアミノ化合物と反応させて、有機ヨウ化メチル相を水性誘導体相から分離し、ヨウ化メチル相を蒸留してカルボニル不純物を除去する方法も適用されるが、含窒素化合物の除去という煩わしさを伴うため、好ましくは以下に示すような方法、すなわち添加剤を用いない、蒸留、抽出あるいは抽出蒸留等の方法が好ましい。

【0021】この方法におけるアセトアルデヒドを含むカルボニル不純物を除去する対象となるプロセス液としては、蒸留塔14の塔頂部からライン20を介して留出する低沸点成分を凝縮した凝縮液の上相32、ヨウ化メチルに富む下相30、ライン20を介して留出する低沸点成分が分液しなければこの低沸点成分の均一液、廃ガス吸収系によるベントガスの吸収液、蒸留塔14の塔底近くのライン

17からの粗酢酸および/または粗無水酢酸液の更なる蒸留低沸液などがアセトアルデヒドの濃度が高く好ましいが、その中でも上相32、下相30、もしくはライン20を介して留出する低沸点成分が分液しなければこの低沸点成分の均一液、あるいはこれらのカルボニル不純物濃縮液が更に好ましい。尚、ライン17からの粗酢酸および/または粗無水酢酸液は、通常、蒸留塔を経て製品酢酸、製品無水酢酸となる。上記のようなアセトアルデヒドを含むカルボニル不純物を除去する対象となるプロセス液には、通常ヨウ化メチル5~90重量%、アセトアルデヒド0.05~50重量%、酢酸メチル0~60重量%、酢酸0~80重量%、水分0~40重量%およびその他のカルボニル不純物等を含んでいる。これらのアセトアルデヒドを含むプロセス液はヨウ化メチル、酢酸メチル等の有用成分を含んでいるため、カルボニル化反応器10に循環し、再使用されている。従って、これらの循環液よりアセトアルデヒドを分離除去することにより、反応器内のアセトアルデヒド濃度を低減させることが可能である。

【0022】アセトアルデヒドを含むカルボニル不純物の分離方法としては、アセトアルデヒドを含むプロセス液を一本の蒸留塔で分離蒸留する方法、アセトアルデヒドとヨウ化メチルからなる沸点の低い成分をまず蒸留で他の成分と分離した後、更にヨウ化メチルとアセトアルデヒドを蒸留分離する方法、アセトアルデヒドが水と良くまじりヨウ化メチルが水とまじり難い性質を利用し、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドの分離に水抽出を用いる方法等が挙げられる。以下、ヨウ化メチルとアセトアルデヒドの分離に水抽出を用いる方法について、更に詳細に説明する。この水抽出法においては、例えばアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のようなカルボニル不純物を含む分液槽下相液30中のカルボニル不純物を水で抽出することによって反応生成物から分離し、カルボニル不純物を含まない再循環流を形成する。好ましい実施態様では、分液槽下相液30を水抽出によってヨウ化メチルを含む有機相再循環流とカルボニル不純物を含む水相流とに分離し、反応器10への有機相再循環流からカルボニル不純物を除去する。

【0023】好ましい方法の第1工程では、例えばアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド等のようなカルボニル不純物を含む分液槽下相液30を水と接触させ、水相にカルボニル不純物を抽出する。カルボニル不純物は処理前に分析することで測定することができる。抽出は0℃~100℃の温度において1秒~1時間までの時間実施される。いかなる圧力も用いることができ、圧力はこの方法において決定的ではなく、コスト上、有利な条件を選ぶことができる。抽出器はミキサーとセトラーの組み合わせ、スタティックミキサーとデカンターの組み合わせ、RDC (rotated disk contactor)、Karr塔、スプレー塔、充填塔、多孔板塔、邪魔板塔、脈動塔など、技術上周知の適当ないかなる装置

でも用いることができる。抽出器からデカンターを経て、カルボニル不純物を含む水相流とカルボニル不純物を含まない有機相流を得る。有機相流はカルボニル化反応器へ再循環される。水相流は蒸留塔に送り、カルボニル不純物を水から分離し、水は抽出器へ再循環される。分析することでカルボニル不純物の除去値を知ることができる。

【0024】本発明においては、上記のような方法によりアセトアルデヒドを分離して、カルボニル化反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に保ち、反応を行うことが必要である。反応液中のアセトアルデヒド濃度が400ppmを越えると、生成物である酢酸および/または無水酢酸中の不純物濃度が上昇し、結果、製品品質を維持するために、複雑で大規模な精製処理工程が必要となるので好ましくない。カルボニル化反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に維持する方法として、上記のような蒸留塔14の塔頂部から留出する低沸点成分から蒸留、抽出等によりアセトアルデヒド分離を行う方法と、カルボニル化反応の反応条件を制御する方法、ヒドロキシルアミン処理による方法等が考えられるが、品質上、十分満足できる酢酸および/または無水酢酸を得るためには、カルボニル化反応液中のアセトアルデヒド濃度を100ppm程度まで、あるいはそれ以下にまで低減することが求められる。しかしながら、上記、蒸留、抽出等によるアセトアルデヒド分離や、カルボニル化反応の反応条件を制御する方法では、そのために必要となる設備投資額が膨大になる。

【0025】従って、本発明においては、カルボニル化反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に維持することで得られた液体酢酸および/または液体無水酢酸を、活性部位の少なくとも1%が銀および/または水銀形に交換されている強酸性カチオン交換樹脂と接触させる。強酸性カチオン交換樹脂と接触させる液は、酢酸および/または無水酢酸を主成分とする液であればどのような液であってもかまわないが、樹脂の保護のためには可能な限り、ヨウ化メチル濃度の低いプロセス液を用いるのが好ましい。本発明においては、ライン17から蒸留など従来公知のプロセスを経て得た酢酸および/または無水酢酸を上記特定の強酸性カチオン交換樹脂40と接触させることで、そのまま蒸留など後工程を加えなくても高純度の酢酸および/または無水酢酸が得られる。また、蒸留など従来公知のプロセスを経る前に強酸性カチオン交換樹脂40と接触させてもよい。尚、必要に応じて、ライン17からの酢酸および/または無水酢酸は強酸性カチオン交換樹脂40と接触させた後に、蒸留等の操作を行なっても良い。

【0026】本発明において、ヨウ化物等の不純物の除去に使う上記強酸性カチオン交換樹脂は非ゲル型のもので、活性部位の少なくとも1%が銀および/または水銀形に変えられたものである。また、上記イオン交換樹脂

に代えて、活性部位の少なくとも1%が銀および/または水銀形に交換されているイオン交換膜、イオン交換繊維、ポリビニルピリジン樹脂などの銀、水銀と配位コンプレックスを形成する官能基を有するポリマー樹脂なども使用される。本発明において、カチオン交換樹脂の銀および/または水銀形への転化方法は特に限定されず、水または適当な非水性有機媒質に適当な溶解度をもつ銀および/または水銀塩、例えば酢酸銀、硝酸銀、酸化銀、酢酸水銀、硝酸水銀、酸化水銀等を添加した溶液を用い、カチオン交換樹脂と銀および/または水銀イオンを結合させるに十分な時間、樹脂と上記適当な銀塩および/または水銀塩溶液とを単に接触させるだけで望む程度に銀および/または水銀形に転化できる。交換樹脂に銀および/または水銀イオンを負荷する際用いられる媒質は例えば酢酸、水等である。本発明において、樹脂と結合する銀および/または水銀量は、活性部位の少なくとも1%が銀および/または水銀形に変えられていればよく、活性部位の1%程度から100%の高さまで銀および/または水銀形に転化されてよい。好ましくは約25~約75%が銀および/または水銀形に転化されるとよい。

【0027】本発明においては、必要ならば、銀交換した強酸性カチオン交換樹脂の前後に、銀交換していないH型の強酸性カチオン交換樹脂層を設けてもかまわない。本発明において、液体酢酸および/または液体無水酢酸と強酸性カチオン交換樹脂とを接触させるには、液体酢酸および/または液体無水酢酸を適当な手段を使って上記強酸性カチオン交換樹脂と単に接触させればよく、例えば、樹脂をそのスラリーとして管に注入して管に詰め、次いで液体酢酸および/または液体無水酢酸を単にそれに流し通す方法が使用できる。また交換樹脂を液体酢酸および/または液体無水酢酸と接触させる他の適当な手段も使用できる。

【0028】詰込み管を使うときは液体酢酸および/または液体無水酢酸を流す速さは、液体酢酸および/または液体無水酢酸の性質、特定樹脂、除去される不純物の程度と特性および濃度パーセントにより、選択することができる。本発明において、強酸性カチオン交換樹脂を接触させる時の温度は特に限定されず、広く液体酢酸および/または液体無水酢酸のほぼ凝固点から交換樹脂の分解温度までのどんな温度においても行なうことができる。実際に使われる温度は普通約17~約100°C、好ましくは17~80°Cである。

【0029】さらに本発明では、必要に応じ、カルボニル化反応液中のアセトアルデヒド濃度を400ppm以下に維持することで得られた液体酢酸および/または液体無水酢酸を強酸性カチオン交換樹脂と接触させる処理に加えて、酸化処理、アルカリ金属塩処理、銀化合物処理、酢酸メチルやメタノールによる処理を行っても良い。これらの処理を実施する場合、各処理の順番は問わないが、

例えば、カチオン交換樹脂の不可逆膨潤を防止するために、カチオン交換樹脂と接触させる処理の後に酸化処理を加える方が好ましい。

【0030】本発明によれば、従来アセトアルデヒドの系外除去のみでは到底達成できなかった高品質の酢酸および／または無水酢酸が、アセトアルデヒドの系外除去と特定のカチオン交換樹脂との接触による処理を組み合わせることで達成でき、しかも、品質上十分満足できる酢酸および／または無水酢酸を得るために必要なイオン交換樹脂の量を極小化できる。逆に言えば、本技術により、従来用いられてきたイオン交換樹脂量であれば、従来よりも長い間イオン交換樹脂を使用することができ、また、本発明によれば、付加的に行う酸化処理、アルカリ金属塩や銀化合物による処理の規模を小さくすることができ、結果として、後工程を簡潔化することもできる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。例中の部は特記しない限り重量基準である。

比較例1

連続抜き取り方式のオートクレーブ（カルボニル化反応器）10から、ライン11を介してアセトアルデヒド570ppm、ヨウ化メチル14重量%、水8重量%、酢酸メチル1.6重量%、酢酸71重量%、ヨウ化リチウム5重量%、ロジウム400ppmからなる反応粗液をフラッシュ12に導入し、フラッシュ12で蒸発しない触媒成分を含む触媒循環液を、フラッシュ12の底部からライン13を介して引き出し、カルボニル化反応器10に高圧ポンプを用いて循環した。フラッシュ12の頂部からはライン15を介して主として生成した酢酸と助触媒であるヨウ化メチル、酢酸メチル、水からなる成分が引き出され、第一の蒸留塔14に導入された。第一の蒸留領域では、低沸点成分であるヨウ化メチル、酢酸メチル、水が高沸点成分である酢酸と分離された。蒸留塔14の塔頂部からライン20を介して留出する低沸点成分、すなわちヨウ化メチル、酢酸メチル、水からなる成分をそのままカルボニル化反応器10に循環した。この様にして得られた酢酸粗液（上記第一の蒸留塔14からライン17を介して得られる）に通常公知の分離操作、すなわち脱水、脱高沸の蒸留操作を加えたところ、製品酢酸中には、クロトンアルデヒド3.5ppm、2-エチルクロトンアルデヒド2.7ppm、ヨウ化ヘキシル88ppbが含まれていた。

【0032】比較例2

上記、比較例1で得られた脱高沸後の粗酢酸をイオン交換樹脂カラムに30℃～40℃の条件下で通液した。ここで用いたイオン交換樹脂は、RCP160M（三菱化成製、巨大網状強酸性カチオン交換樹脂）の活性部位の50%を銀交換したものである。イオン交換処理後の製品酢

酸中には、クロトンアルデヒド3.5ppm、2-エチルクロトンアルデヒド2.7ppmが含まれていた。ヨウ化ヘキシルは4ppb以下であった。また、この製品品質を1年間維持するために必要な樹脂量はSVで表現すると、SV=6（ Hr^{-1} ）に相当する量であった。

【0033】比較例3

上記、比較例1で得られた脱高沸後の粗酢酸をイオン交換樹脂カラムに30℃～40℃の条件下で通液した。ここで用いたイオン交換樹脂は、アンバーリスト15（ローム&ハース社製、巨大網状強酸性カチオン交換樹脂）の活性部位の42%を銀交換したものである。イオン交換処理後の製品酢酸中には、クロトンアルデヒド3.5ppm、2-エチルクロトンアルデヒド2.7ppmが含まれていた。ヨウ化ヘキシルは4ppb以下であった。また、この製品品質を1年間維持するために必要な樹脂量はSVで表現すると、SV=8（ Hr^{-1} ）に相当する量であった。

【0034】比較例4

連続抜き取り方式のオートクレーブ（カルボニル化反応器）10からライン11を介してアセトアルデヒド200ppm、ヨウ化メチル14重量%、水8重量%、酢酸メチル1.6重量%、酢酸71重量%、ヨウ化リチウム5重量%、ロジウム400ppmからなる反応粗液を抜き取り、フラッシュ12に導入し、フラッシュ12で蒸発しない触媒成分を含む触媒循環液を、フラッシュ12の底部からライン13を介して引き出し、カルボニル化反応器10に高圧ポンプを用いて循環した。フラッシュ12の頂部からはライン15を介して主として生成した酢酸と助触媒であるヨウ化メチル、酢酸メチル、水からなる成分が引き出され、第一の蒸留塔14に導入された。第一の蒸留領域では、低沸点成分であるヨウ化メチル、酢酸メチル、水が高沸点成分である酢酸と分離された。蒸留塔14の塔頂部からライン20を介して留出する低沸点成分、すなわちヨウ化メチル、酢酸メチル、水からなる成分から、以下の方法によりアセトアルデヒドを蒸留除去し、残りをカルボニル化反応器10に循環した。この際、除去できたアセトアルデヒド量は、カルボニル化反応器10で発生するアセトアルデヒド量の57%に相当した。この様にして得られた酢酸粗液（上記第一の蒸留塔14からライン17を介して得られる）に通常公知の分離操作、すなわち脱水、脱高沸の蒸留操作を加えたところ、酢酸中には、クロトンアルデヒド0.8ppm、2-エチルクロトンアルデヒド0.1ppm、ヨウ化ヘキシル9ppbが含まれていた。

【0035】＜アセトアルデヒド蒸留除去法＞図1に示す酢酸製造の試験装置を、反応液組成：ヨウ化メチル14重量%、水8重量%、酢酸メチル1.6重量%、酢酸71重量%、ヨウ化リチウム5重量%、ロジウム400ppmで操作中、蒸留塔（ヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラム）14の塔頂部からライン20を介して留出する低沸点成分を凝縮した後の分液槽下相液30の一部を80段の蒸留塔を用いて、以下の条件で蒸留し、塔頂からアセトアルデ

ヒド濃縮液を得、この濃縮液についてカルボニル不純物の除去を行なった。

【0036】

仕込み液組成：ヨウ化メチル 89.4 重量%

酢酸メチル 5.0 重量%

酢酸 5.0 重量%

水 0.5 重量%

アセトアルデヒド 0.07 重量%

バラアルデヒド 0 重量%

アルカン 0.01 重量%

その他 0.02 重量%

蒸留条件：還流比 170

仕込み量 100 部

抜き取り量 塔頂から 0.19 部、塔底から 99.81 部

仕込み段 上から 70 段目

塔頂温度 54°C

塔底温度 82°C

塔頂抜き取り液組成：ヨウ化メチル 68.3 重量%

酢酸メチル 0 重量%

酢酸 0 重量%

水 0.7 重量%

アセトアルデヒド 29.0 重量%

バラアルデヒド 0.1 重量%

アルカン 1 重量%

その他 0.9 重量%

この塔頂抜き取り液を系外に除去すれば、反応器のアセトアルデヒド濃度を制御する事は可能であるが、ヨウ化メチル濃度が高いためにその損失、あるいは廃棄するにも環境上の問題があり、通常好ましくないので、以下に示すような水抽出操作を行なって、高純度酢酸を得た。

【0037】前記80段蒸留塔の塔頂抜き取り液を用いて水抽出を行い、得られた抽出液を蒸留し、アセトアルデヒドを分離した。抽出は抽剤である水と前記80段蒸留塔の塔頂抜き取り液との比S/Fを1（重量比）、理論段2段で行った。アセトアルデヒドの抽出率は98%であった。前記80段蒸留塔の塔頂抜き取り液全量（0.19部）を処理することにより、0.054 部のアセトアルデヒドを除去できた。これにより、反応器でのアセトアルデヒド生成量の57%を除去できた。アセトアルデヒドを除去し精製された抽残液（ヨウ化メチル富化液）は、前記80段蒸留塔の上から10段目に再循環されることで前記80段蒸留塔の塔底抜き取り液として、反応器に再循環した。アセトアルデヒドを抽出した抽出液（水相流）は、後続の蒸留塔に供給され、留出液としてアセトアルデヒドを取り出し、缶出液として水を取り出した。この蒸留は理論段8段、還流比0.3で充分分離できた。缶出の水は抽剤として抽出器へ再循環した。

【0038】実施例1

上記比較例4で得られた脱高沸後の粗酢酸をイオン交換樹脂カラムに30~40°Cの条件下で通液した。ここで用い

たイオン交換樹脂は、RCP160M（三菱化成製、巨大網状強酸性カチオン交換樹脂）の活性部位の50%を銀交換したものである。イオン交換処理後の製品酢酸中には、クロトンアルデヒド0.8ppm、2-エチルクロトンアルデヒド0.1ppmが含まれていた。ヨウ化ヘキシルは4ppb以下であった。また、この製品品質を1年間維持するために必要な樹脂量はSVで表現すると、 $SV=60\text{ (Hr}^{-1}\text{)}$ に相当する量であった。この量は、上記比較例2に示した樹脂量のおよそ1/10に相当する。

10 【0039】実施例2

上記比較例4で得られた脱高沸後の粗酢酸をイオン交換樹脂カラムに30~40°Cの条件下で通液した。ここで用いたイオン交換樹脂は、アンバーリスト15（ローム&ハース社製、巨大網状強酸性カチオン交換樹脂）の活性部位の42%を銀交換したものである。イオン交換処理後の製品酢酸中には、クロトンアルデヒド0.8ppm、2-エチルクロトンアルデヒド0.1ppmが含まれていた。ヨウ化ヘキシルは4ppb以下であった。また、この製品品質を1年間維持するために必要な樹脂量はSVで表現すると、 $SV=80\text{ (Hr}^{-1}\text{)}$ に相当する量であった。この量は、上記比較例3に示した樹脂量のおよそ1/10に相当する。

20 【0040】実施例3

上記比較例4で得られた脱高沸後の粗酢酸をイオン交換樹脂カラムに70~80°Cの条件下、 $SV=60\text{ (Hr}^{-1}\text{)}$ となるように通液した。ここで用いたイオン交換樹脂は、RCP160M（三菱化成製、巨大網状強酸性カチオン交換樹脂）の活性部位の50%を銀交換したものである。イオン交換処理後の製品酢酸中には、クロトンアルデヒド0.8ppm、2-エチルクロトンアルデヒド0.1ppmが含まれていた。ヨウ化ヘキシルは4ppb以下であった。また、この条件下にイオン交換処理を続けたところ、上記製品品質を2年間維持することができた。

【0041】実施例4

上記比較例4で得られた脱高沸後の粗酢酸をイオン交換樹脂カラムに70~80°Cの条件下、 $SV=80\text{ (Hr}^{-1}\text{)}$ となるように通液した。ここで用いたイオン交換樹脂は、アンバーリスト15（ローム&ハース社製、巨大網状強酸性カチオン交換樹脂）の活性部位の42%を銀交換したものである。イオン交換処理後の製品酢酸中には、クロトンアルデヒド0.8ppm、2-エチルクロトンアルデヒド0.1ppmが含まれていた。ヨウ化ヘキシルは4ppb以下であった。また、この条件下にイオン交換処理を続けたところ、上記製品品質を2年間維持することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の酢酸および/または無水酢酸の製造法に用いられる反応-酢酸および/または無水酢酸回収系のフロー図である。

【符号の説明】

10 カルボニル化反応器
12 フラッシュャー

14 蒸留塔

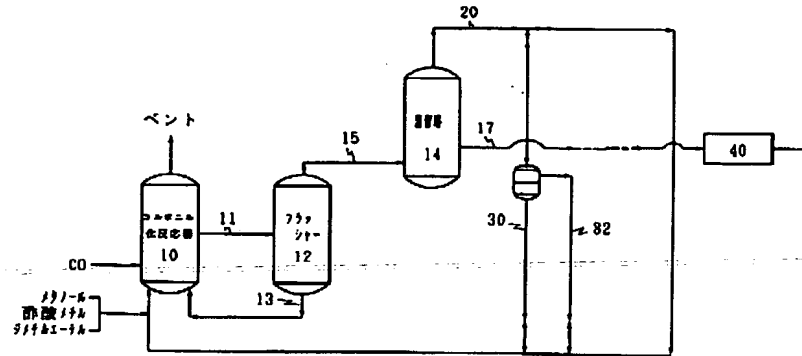
30 分液槽下相

* 40 強酸性カチオン交換樹脂

*

【図1】

BEST AVAILABLE COPY



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 C 51/56

51/573

53/12

// C 0 7 B 61/00

3 0 0